

ORGANOPOLYSILOXANE HAVING PHOSPHOLIPID ANALOGOUS STRUCTURE

Publication number: JP63277246

Publication date: 1988-11-15

Inventor: NAKAYA TADAO; IMOTO MINORU

Applicant: TORAY SILICONE CO

Classification:

- international: C08G77/395; C08G77/28; C08G77/38; C08G77/00;
(IPC1-7): C08G77/40

- european:

Application number: JP19870112741 19870508

Priority number(s): JP19870112741 19870508

*Corresponds
to JP 2533772*

Report a data error here

Abstract of JP63277246

PURPOSE: To obtain the titled organosiloxane, consisting of a straight-chain or cyclic organopolysiloxane having specific phosphoric acid ester groups in the molecule and useful as liquid crystal displays, artificial organs, ion exchange membranes, etc. **CONSTITUTION:** A straight-chain organopolysiloxane having a phospholipid analogous structure, expressed by formula I [R is alkyl; A is organic group expressed by formula II (R<1> is 3-50C alkylene; R<2> is H or 1-25C alkyl); B is R, H or A; l, m and n are integers of ≥ 1 , provided that $l+m+n$ is an integer of 0-2,000] and having one or more groups A in 1mol. or cyclic organopolysiloxane having a phospholipid analogous structure expressed by formula III (x, y and z are 0 or an integer of ≥ 1 , provided that $x+y+z$ is an integer of 3-20).

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-277246

⑤ Int.Cl.⁴

C 08 G 77/40

識別記号

NUF
NUJ

庁内整理番号

A-6609-4J
B-6609-4J

④ 公開 昭和63年(1988)11月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑬ 発明の名称 リン脂質類似構造を有するオルガノポリシロキサン

⑭ 特 願 昭62-112741

⑮ 出 願 昭62(1987)5月8日

⑯ 発 明 者 仲 矢 忠 雄 大阪府茨木市北春日丘4丁目2番29号

⑰ 発 明 者 井 本 稔 大阪府枚方市南町3丁目46番地

⑱ 出 願 人 トーレ・シリコーン株 東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号
式会社

⑲ 代 理 人 弁理士 久保田 芳登

明 細 書

1. 発明の名称

リン脂質類似構造を有するオルガノポリ
シロキサン

2. 特許請求の範囲

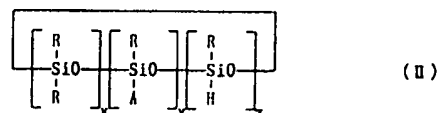
一般式



〔式中、Rはアルキル基、Aは式

$$-\text{R}^1-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{O}^-)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{R}^2)_2-\text{R}^3$$
(式中R¹は炭素数3～50のアルキレン基、R²は水素原子または炭素数1～25のアルキル基である)で示される有機基、BはR、水素原子またはA、 ℓ は0または1以上の整数、mは0または1以上の整数、nは0または1以上の整数、ただし $\ell+m+n$ は0～2000の整数である)で示され、1分子中にA基を少なくとも1個有することを特徴とする、リン脂質類似構造を有する直鎖状オルガノポリシロキサンまたは

一般式



〔式中、Rはアルキル基、Aは式

$$-\text{R}^1-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{O}^-)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{R}^2)_2-\text{R}^3$$
(式中、R¹は炭素数3～50のアルキレン基、R²は水素原子または炭素数1～25のアルキル基である)で示される有機基、xは0または1以上の整数、yは1以上の整数、zは0または1以上の整数、ただしx+y+zは3～20の整数である)で示されることを特徴とする、リン脂質類似構造を有する環状オルガノポリシロキサン。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、リン脂質類似構造を有する直鎖状または環状のオルガノポリシロキサンに関する。

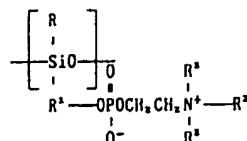
(従来の技術)

アミノ基、グリシジロキシ基、カルボキシル

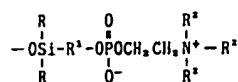
基、メルカプト基、水酸基、ポリオキシアルキレン基のような官能基がアルキレン基を介してケイ素原子に結合したオルガノポリシロキサンは従来から周知であり、リン酸ジフェニルエステル分子がアルキレン基を介してケイ素原子に結合したオルガノポリシロキサンは従来から知られている(例えば特開昭54-48718号公報参照)。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、式



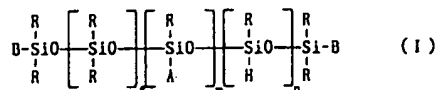
(式中Rはアルキル基、R¹は炭素数3~50のアルキレン基、R²は水素原子または炭素数1~25のアルキル基である)で示されるシロキサン単位または式



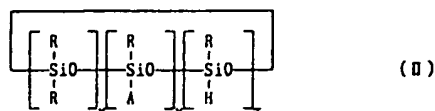
ガノポリシロキサンを提供することを目的とする。

(問題点の解決手段とその作用)

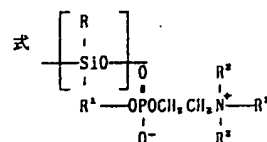
本発明は、一般式



(式中、Rはアルキル基、Aは式 $-R^1-O-POCH_2CH_2-N^+(R^2)-R^3$ (式中、R¹は炭素数3~50のアルキレン基、R²は水素原子または炭素数1~25のアルキル基である)で示される有機基、BはR、水素原子またはA、Bは0または1以上の整数、mは0または1以上の整数、nは0または1以上の整数、ただしB+m+nは0~2000の整数である)で示され、1分子中にA基を少なくとも1個有することを特徴とする、リン脂質類似構造を有する直鎖状オルガノポリシロキサンまたは一般式



(式中R、R¹、R²は前述どおりである)で示されるシロキサン単位を必ず有し、場合によってジアルキルシロキサン単位、アルキルヒドロジェンシロキサン単位、トリアルキルシロキサン単位、ジアルキルヒドロジェンシロキサン単位のいずれか1以上を有する、すなわち、リン脂質類似構造を有する直鎖状オルガノポリシロキサン、ならびに



(式中、R、R¹、R²は前述どおりである)で示されるシロキサン単位を必ず有し、場合によってジアルキルシロキサン単位および/またはアルキルヒドロジェンシロキサン単位を有する、すなわち、リン脂質類似構造を有する環状オルガノポリシロキサンは従来知られていない。

この発明は上述のような従来知られていないリン脂質類似構造を有する直鎖状または環状のオル

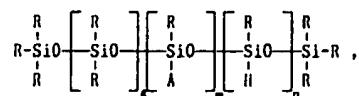
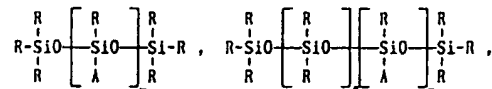
(式中、Rはアルキル基、Aは式 $-R^1-O-POCH_2CH_2-N^+(R^2)-R^3$ (式中、R¹は炭素数3~50のアルキレン基、R²は水素原子または炭素数1~25のアルキル基である)で示される有機基、xは0または1以上の整数、yは1以上の整数、zは0または1以上の整数、ただし、x+y+zは3~20の整数である)で示されることを特徴とする、リン脂質類似構造を有する環状オルガノポリシロキサンに関する。

本発明の一般式(I)で示されるオルガノポリシロキサンは直鎖状であり、式 $\left[\begin{array}{c} R \\ | \\ -SiO- \\ | \\ A \end{array} \right]_n$ で示されるシロキサン単位(式中Rはアルキル基、Aは式 $-R^1-O-POCH_2CH_2-N^+(R^2)-R^3$ (式中、R¹は炭素数3~50のアルキレン基、R²は水素原子または炭素数1~25のアルキル基である)で示される有機基である)を、主鎖中に有するか、式 $-OSi\left[\begin{array}{c} R \\ | \\ -SiO- \\ | \\ R \end{array} \right]_n$ で示されるシロキサン単位を分子鎖末端に有するか、上記両単位を同一分子中に有する。そして、ジアルキルシロキサン単位かアルキルヒドロジェンシ

ロキサン単位か、この両シロキサン単位を主鎖中に有することもありうる。

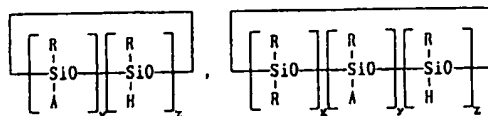
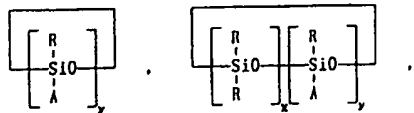
式 $\left[\begin{array}{c} R \\ | \\ -SiO- \\ | \\ A \end{array} \right]$ で示されるシロキサン単位を主鎖中に有するときは、分子鎖末端は式 $-O\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{Si}}-H$ で示されるシロキサン単位または式 $-O\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{Si}}-R$ で示されるシロキサン単位であってもよい。

一般式(I)で示されるオルガノポリシロキサンの典形例は、

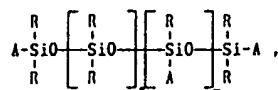


本発明の一般式(II)で示されるオルガノポリシロキサンは環状であり、式 $\left[\begin{array}{c} R \\ | \\ -SiO- \\ | \\ A \end{array} \right]$ で示されるシロキサン単位を少なくとも1個有し、場合によってジアルキルシロキサン単位またはアルキルヒドロジェンシロキサン単位、あるいはジアルキルシロキサン単位とアルキルヒドロジェンシロキサン単位をさらに有することができる。

一般式(II)で示されるオルガノポリシロキサンの典形例は、



である。



式 $\left[\begin{array}{c} R \\ | \\ -SiO- \\ | \\ A \end{array} \right]$ で示されるシロキサン単位に他にジアルキルシロキサン単位またはアルキルヒドロジェンシロキサン単位あるいはこれら2種のシロキサン単位が共存するときは、これらシロキサン単位は通常ランダムに配置している。一般式(I)において、 l , m , n いずれも0または1以上の整数であり、 $l+m+n$ は0~2000の整数である。したがって、 l , m , n いずれも2000を超えることがない。 $l+m+n$ の上限を2000としたのは、一般式(I)で示されるオルガノポリシロキサンの原料であるアルキルヒドロジェンポリシロキサンの合成技術上の制約にもとづく。

式 $\left[\begin{array}{c} R \\ | \\ -SiO- \\ | \\ A \end{array} \right]$ で示されるシロキサン単位に他にジアルキルシロキサン単位またはアルキルヒドロジェンシロキサン単位あるいはこれら2種のシロキサン単位が共存するときは、これらシロキサン単位は通常ランダムに配置されている。

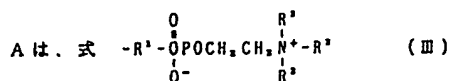
一般式(II)において、 x は0または1以上の整数であり、 y は1以上の整数であり、 z は0または1以上の整数であり、 $x+y+z$ は3~20の整数である。

したがって、 x は19を超えることがなく、 y は20を超えることがなく、 z は19を超えることはない。

$x+y+z$ の上限を20としたのは、一般式(II)で示されるオルガノポリシロキサンの原料である環状アルキルヒドロジェンポリシロキサンの合成技術上の制約にもとづく。

一般式(I)および一般式(II)においてRはアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基

が例示される。Rは一分子中に異なるものが混在していてもよい。Rの代表例はメチル基である。



で示されるリン脂質類似構造を有する有機基であり、ここでR¹は炭素数3～50のアルキレン基であり、アルキレン基としてプロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、ドデシレン基が例示され、R²は水素原子または炭素数1～25のアルキル基であり、アルキル基としてRと同様なものが例示される。N⁺に結合した3個のR²はすべてが同一のものである必要はない。

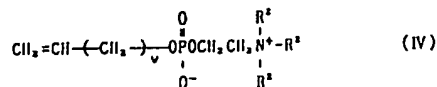
一般式(I)で示される直鎖状のオルガノポリシロキサンは、両末端がトリアルキルシロキシ基またはジアルキルヒドロジェンシロキシ基で封鎖されたアルキルヒドロジェンポリシロキサンまたは両末端がトリアルキルシロキシ基またはジアルキルヒドロジェンシロキシ基で封鎖されたジアルキルシロキサン・アルキルヒドロジェンシロキサン

り、Bが水素原子でないオルガノポリシロキサンが得られ、また、一般式(II)においてzが0であるオルガノポリシロキサン、すなわちアルキルヒドロジェンシロキサン単位を有しないオルガノポリシロキサンが得られる。

また、式(IV)で示される化合物中のビニル基の当量数をアルキルヒドロジェンポリシロキサンやジアルキルシロキサン・アルキルヒドロジェンシロキサン共重合体中のヒドロシリル基の当量数未満とすれば、一般式(I)においてnが1以上であるか、Bが水素原子であるオルガノポリシロキサンまたは、一般式(II)においてzが1以上であるオルガノポリシロキサン、すなわちアルキルヒドロジェンシロキサン単位を有するオルガノポリシロキサンが得られる。

一般式(I)で示される直鎖状オルガノポリシロキサンの原料である両末端がトリアルキルシロキシ基もしくはジアルキルヒドロジェンシロキシ基で封鎖されたアルキルヒドロジェンポリシロキサンの代表例は、両末端トリメチルシロキシ基もし

共重合体と式



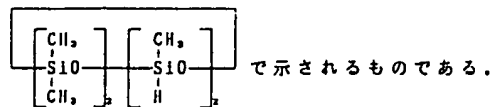
(式中、wは1～48の整数であり、R²は前述どおりである)で示される化合物とをヒドロシリル化触媒存在下でヒドロシリル化反応させることにより製造することができる。

一般式(II)で示される環状のオルガノポリシロキサンは、環状のアルキルヒドロジェンポリシロキサンまたは環状のジアルキルシロキサン・アルキルヒドロジェンシロキサン共重合体と式(IV)で示される化合物とをヒドロシリル化触媒存在下でヒドロシリル化反応させることにより製造することができる。

その際、式(IV)で示される化合物中のビニル基の当量数をアルキルヒドロジェンポリシロキサンやジアルキルシロキサン・アルキルヒドロジェンシロキサン共重合体中のヒドロシリル基の当量数以上とすれば、一般式(I)においてnが0であ

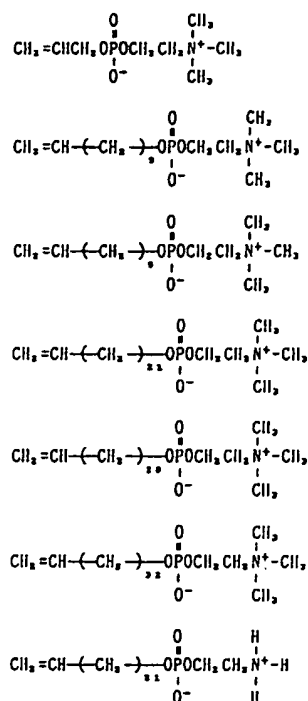
くはジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサンであり、同じく両末端がトリアルキルシロキシ基もしくはジアルキルヒドロジェンシロキシ基で封鎖されたジアルキルシロキサン・アルキルヒドロジェンシロキサン共重合体の代表例は、両末端トリメチルシロキシ基もしくはジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体である。

一般式(II)で示される環状オルガノポリシロキサンの原料である環状のアルキルヒドロジェンポリシロキサンの代表例は、テトラメチルテトラヒドロジェンシクロテトラシロキサンであり、同じく環状のジアルキルシロキサン・アルキルヒドロジェンシロキサン共重合体の代表例は式



上述のポリシロキサンのメチル基の一部を他のアルキル基で置換したものも例示される。

式(IV)で示される化合物の具体例として

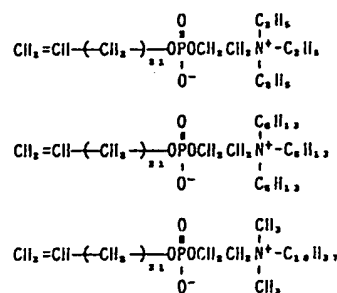


ロジウムまたはパラジウムの化合物、例えば二塩化白金、塩化白金酸、塩化白金酸ナトリウム、白金-オレフィン錯塩、白金- β -ジケトン錯塩、白金- β -ケトン酸エステル錯塩、塩化白金酸と1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンとの錯塩、白金微粉末、白金微粉末をアルミナに担持させたものがある。

アルキルヒドロジエンポリシロキサンと式(IV)で示される化合物をヒドロシリル化反応させるには、両化合物を直接反応させてもよいが、できれば共通溶媒に溶解し、その溶液にヒドロシリル化触媒を所定量投入し室温下または加熱下攪拌すればよい。

共通溶媒としてはトルエン、キシレン、クロロホルム、1,1,1-トリクロルエタンが例示される。反応終了後にヒドロシリル化触媒をろ別等により除去し、使用した有機溶媒を留去すると目的物が得られる。あるいは反応液を多量の貧溶媒中に投入して生成物を再沈殿させ、ろ別してもよい。

式(Ⅲ)で示される有機基は、原料であるアルキ



がある。

式(IV)で示される化合物は、例えば、式

$$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2-\text{O})_n\text{OH}$$

で示されるアルコールと2-オキソ-1,3,2-ジオキソホスホランを脱塩酸剤存在下で縮合反応させ、その生成物に第三級アミン又はアンモニアを反応させることにより合成することができる。

アルキルヒドロジェンポリシロキサンと式(IV)で示される化合物をヒドロシリル化反応させるには、ヒドロシリル化触媒を使用することが必要である。

ヒドロシリル化触媒として、白金、ルテニウム、

ルヒドロジエンポリシロキサン中のヒドロシリル基の存在したケイ素原子に直結している。

したがって、アルキルヒドロジエンポリシロキサン中のヒドロシリル基が分子の側鎖に存在すれば式(Ⅲ)で示される有機基も側鎖に位置し、ヒドロシリル基が分子鎖末端に存在すれば式(Ⅳ)で示される有機基も側鎖に位置し、ヒドロシリル基が分子の側鎖と分子鎖末端の両方に存在すれば式(Ⅴ)で示される有機基も側鎖と分子鎖末端の両方に位置することになる。

本発明のオルガノポリシロキサンは、常温で主に固形状を呈するが液状を呈することもある。式(Ⅲ)で示される有機基を有するので、その濃度が大きいときは吸湿性・親水性を有する。

式(Ⅲ)で示される有機基中の n 数が大きいものは液晶性を有する。

式(Ⅲ)で示されるリン脂質類似構造の有機基を有するので生体適合性を有する。

また、ヒドロシリル基を1分子中に3個以上有するものは、縮合触媒が存在すると自己架橋して

弾性体を形成することができ、ヒドロシリル基を1分子中に2個以上有するものは、ビニル基またはシラノール基を1分子中に3個以上または2個有するオルガノポリシロキサンおよび硬化触媒と混合すると弾性体を形成することができる。

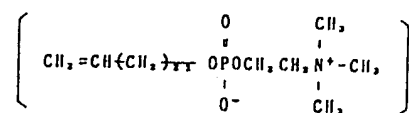
本発明のリン脂質類似構造を有するオルガノポリシロキサンは、液晶ディスプレイ、人工臓器、イオン交換膜、湿度センサ、ガスセンサ、バイオセンサなどの広い用途において有用である。

〔実施例〕

次に本発明の実施例をかける。参考例中と実施例中、I R は赤外線吸収スペクトルを意味する。

参考例 1

22-トリコセニル-2-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート



の合成

22-トリコセニルアルコール 3.38 g (0.010モル) を乾燥したテトラヒドロフラン150 ml に溶解し、トリエチルアミン1.21 g (0.012モル) を加え、-5℃に冷却してから、攪拌しつつ2-クロロ-2-オキソ-1, 3, 2-ジオキソホスホラン 1.74 g (0.012モル) を30分間かけて滴下した。

滴下終了後5~10℃で2時間攪拌して反応させ、

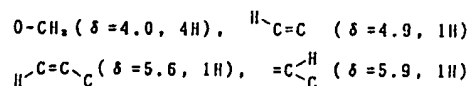
沈澱したトリエチルアミン塩酸塩をろ別し、ろ液を減圧濃縮してテトラヒドロフランを除去した。その残液にジメチルホルムアミド 100 ml とトリメチルアミン2.85 g (0.050モル) を加え、耐圧ガラスビンに注入し、密封して恒温しつつ75℃で36時間反応させた。

ジメチルホルムアミドを減圧留去し、生じた粘潤な液体をメタノール5 ml に溶解し、大量のジエチルエーテル中に投入したところ白色沈澱が生成した。

白色沈澱をガラスフィルター上に集め、減圧乾燥して白色粉末を得た。

この白色粉末をI R 分析にかけたところ、メチレン基 (2925 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 1450 cm^{-1})、ビニル基 (1620 cm^{-1})、P=O 基 (1230 cm^{-1})、(P=O)-CH₂-基 (1040 cm^{-1} , 930 cm^{-1}) の存在が確認された。

この白色粉末を¹H NMR 分析にかけたところ、-CH₂- (δ=1.3, 60H), C=C-CH₂ (δ=1.9, 2H) N⁺-CH₃ (δ=3.4, 9H), N⁺-CH₂ (δ=3.8, 2H)

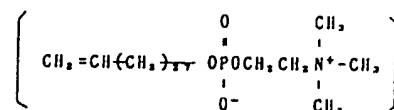


の存在が確認された。

したがって、この白色粉末は22-トリコセニル-2-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェートであることが判明した。

参考例 2

28-ノナコセニル-2-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート



の合成

28-ノナコセニルアルコール 4.22 g (0.010モル) を乾燥したテトラヒドロフラン150 ml に溶解し、トリエチルアミン1.21 g (0.012モル) を加え、-5℃に冷却してから、攪拌しつつ2-クロロ-2-オキソ-1, 3, 2-ジオキソホスホラン 1.74 g (0.012モル) を30分間かけて滴下した。

滴下終了後5〜10℃で2時間攪拌して反応させ、沈澱したトリエチルアミン塩酸塩をろ別し、ろ液を減圧濃縮してテトラヒドロフランを除去した。その残液にジメチルホルムアミド 100ml とトリメチルアミン2.95g (0.050モル) を加え、耐圧ガラスビンに注入し、密封して恒温しつつ75℃で36時間反応させた。

ジメチルホルムアミドを減圧留去し、生じた粘稠な液体をメタノール5ml に溶解し、大量のジエチルエーテル中に投入したところ白色沈澱が生成した。

白色沈澱をガラスフィルター上に集め、減圧乾燥して白色粉末を得た。

この白色粉末をIR分析にかけたところ、メチレン基 (2925cm^{-1} , 2850cm^{-1} , 1450cm^{-1})、ビニル基 (1620cm^{-1})、P=O 基 (1230cm^{-1})、(P=O)-CH₂-基 (1040cm^{-1} , 930cm^{-1}) の存在が確認された。

この白色粉末を¹HNMR分析にかけたところ、-CH₂- ($\delta=1.3$, 60H), C=C-CH₂ ($\delta=1.9$, 2H)

滴下終了後5℃で2時間攪拌して反応させ、沈澱したトリエチルアミン塩酸塩をろ別し、ろ液を減圧濃縮してテトラヒドロフランを除去した。その残液にジメチルホルムアミド 150ml とトリメチルアミン5.00g (0.0847モル) を加え、耐圧ガラスビンに注入し、密封して恒温しつつ75℃で20時間反応させた。

ジメチルホルムアミドを減圧留去し、生じた粘稠な液体をメタノール5ml に溶解し、大量のジエチルエーテル中に投入したところ白色沈澱が生成した。

白色沈澱をガラスフィルター上に集め、減圧乾燥して白色粉末を得た。

この白色粉末をIR分析にかけたところ、メチレン基 (2925cm^{-1} , 2850cm^{-1} , 1450cm^{-1})、ビニル基 (1620cm^{-1})、P=O 基 (1230cm^{-1})、(P=O)-CH₂-基 (1040cm^{-1} , 930cm^{-1}) の存在が確認された。

この白色粉末を¹HNMR分析にかけたところ、-CH₂- ($\delta=1.3$, 60H), C=C-CH₂ ($\delta=1.9$, 2H)

N⁺-CH₂ ($\delta=3.4$, 9H), N⁺-CH₂ ($\delta=3.8$, 2H)

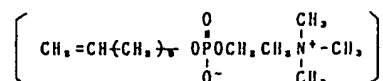
O-CH₂ ($\delta=4.0$, 4H), $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ($\delta=4.9$, 1H)
 $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$ ($\delta=5.6$, 1H), $=\text{C}-\text{C}$ ($\delta=5.9$, 1H)

の存在が確認された。

したがって、この白色粉末は28-ノナコセニル-2-(トリメチルアンモニオ)エチルフォスフェートであることが判明した。

参考例3

10-ウンデセニル-2-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート



の合成

10-ウンデセン-1-オール7.60g (0.0451モル) を乾燥したテトラヒドロフラン200ml に溶解し、トリエチルアミン6.85g (0.0670モル) を加え、-20℃に冷却してから、攪拌しつつ2-クロロ-2-オキソ-1, 3, 2-ジオキソホスホラン7.85g (0.0540モル) を30分間かけて滴下した。

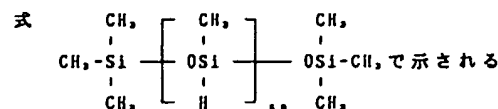
N⁺-CH₂ ($\delta=3.4$, 9H), N⁺-CH₂ ($\delta=3.8$, 2H)

O-CH₂ ($\delta=4.0$, 4H), $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ($\delta=4.9$, 1H)
 $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$ ($\delta=5.6$, 1H), $=\text{C}-\text{C}$ ($\delta=5.9$, 1H)

の存在が確認された。

したがって、この白色粉末は10-ウンデセニル-2-(トリメチルアンモニオ)エチルフォスフェートであることが判明した。

実施例1



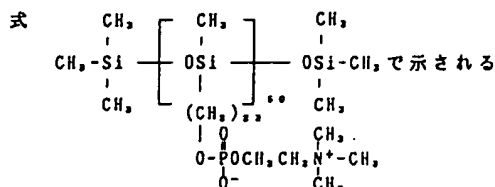
メチルヒドロジエンポリシロキサン0.0503g (0.159×10^{-3} モル) と、参考例1の22-トリコセニル-2-(トリメチルアンモニオ)エチルフォスフェート0.4000g (7.94×10^{-3} モル) を30ml の加温したトルエンに溶かし、さらに、塩化白金酸を220〜275マイクロモル/リットルの割合で上記トルエン溶液に添加して溶かし、生成溶液を耐圧

ガラスビンに注入して密封し、80℃の水浴に24時間浸漬してヒドロシリル化反応を行なった。

反応終了後、内容物を取りだし、大過剰のアセトン中に投入して再沈澱を行ない、沈澱物をろ別し、乾燥した。

生成物は白色でごく少し吸湿性の固形物であった。生成物をIR分析にかけたところ、ビニル基(1670 cm^{-1})、ヒドロシリル基(2240 cm^{-1})は消失しており、メチレン基(2925 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 1460 cm^{-1})、P=O基(1200 cm^{-1})、(P=O)-CH₂-基(1060 cm^{-1})の存在が確認された。

したがって、生成物は



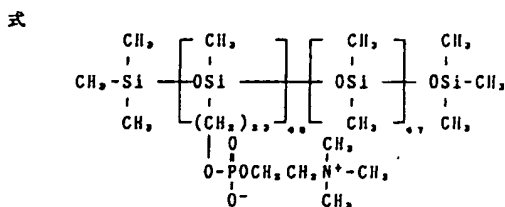
で示されるポリシロキサン、

すなわち、両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチル〔(トリメチルアンモニウム)エチル

し、乾燥した。

生成物は、白色でごく少し吸湿性の固形物であった。生成物をIR分析にかけたところ、ビニル基(1670 cm^{-1})、ヒドロシリル基(2240 cm^{-1})は消失しており、メチレン基(2925 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 1460 cm^{-1})、P=O基(1200 cm^{-1})、(P=O)-CH₂-基(1060 cm^{-1})の存在が確認された。

したがって、生成物は、



で示されるポリシロキサン、

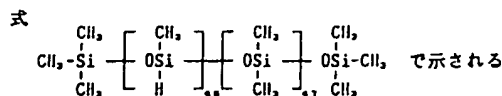
すなわち、両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチル〔(トリメチルアンモニウム)エチルホスファチジルトリコシル〕シロキサン・ジメチルシロキサン共重合体であることが判明した。

また、生成物の熱的変化を偏光顕微鏡で調べた

ルホスファチジルトリコシル)ポリシロキサンであることが判明した。

また、生成物の熱的変化を偏光顕微鏡で調べたところ、25~195℃の温度幅でネマチック液晶になることが認められた。

実施例 2



メチルヒドロジエンポリシロキサン0.111g

(0.173 $\times 10^{-3}$ モル)と、参考例1の22-トリコセニル-2-(トリメチルアンモニオ)エチルフォスフェート0.399g(7.94 $\times 10^{-3}$ モル)を30mlの加温したトルエンに溶かし、さらに、塩化白金酸を220~275マイクロモル/リットルの割合で上記トルエン溶液に添加して溶かし、生成溶液を耐圧ガラスビンに注入して密封し、80℃の水浴に24時間浸漬してヒドロシリル化反応を行なった。

反応終了後、内容物を取りだし、大過剰のアセトン中に投入して再沈澱を行ない、沈澱物をろ別

ところ、83~185℃の温度幅でネマチック液晶になることが認められた。

実施例 3

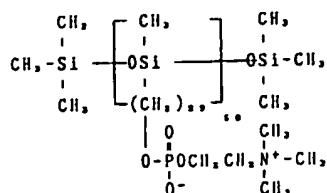
実施例1で使用したメチルヒドロジエンポリシロキサン0.0503g(0.159 $\times 10^{-3}$ モル)と、参考例2の28-ノナコセニル-2-(トリメチルアンモニオ)エチルフォスフェート0.466g(7.94 $\times 10^{-3}$ モル)を30mlの加温したトルエンに溶かし、さらに、塩化白金酸を220~275マイクロモル/リットルの割合で上記トルエン溶液に添加して溶かし、生成溶液を耐圧ガラスビンに注入して密封し、80℃の水浴に24時間浸漬してヒドロシリル化反応を行なった。

反応終了後、内容物を取りだし、大過剰のアセトン中に投入して再沈澱を行ない、沈澱物をろ別し、乾燥した。

生成物は白色でごく少し吸湿性の固形物であった。生成物をIR分析にかけたところ、ビニル基(1670 cm^{-1})、ヒドロシリル基(2240 cm^{-1})は消失しており、メチレン基(2925 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 1460

cm^{-1})、 $\text{P}=\text{O}$ 基 (1200cm^{-1})、 $(\text{P}=\text{O})-\text{CH}_2$ 基 (1060cm^{-1}) の存在が確認された。

式



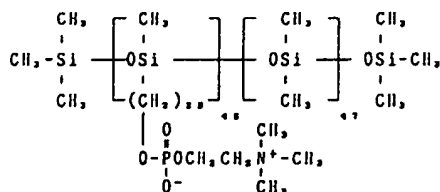
で示されるポリシロキサン、

すなわち、両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチル〔(トリメチルアンモニウム)エチルホスファチジルノナコシル〕ポリシロキサンであることが判明した。

また、生成物の熱的変化を偏光顕微鏡で調べたところ、 $20\sim 209^\circ\text{C}$ の温度幅でネマチック液晶になることが認められた。

実施例 4

実施例 2 で使用したメチルヒドロジェンポリシロキサン 0.111g (0.173×10^{-3} モル) と、参考例 2 の 28-ノナコセニル-2-(トリメチルアンモ



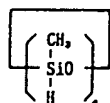
で示されるポリシロキサン、

すなわち、両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチル〔(トリメチルアンモニウム)エチルホスファチジルノナコシル〕シロキサン・ジメチルシロキサン共重合体であることが判明した。

また、生成物の熱的変化を偏光顕微鏡で調べたところ、 $75\sim 198^\circ\text{C}$ の温度幅でネマチック液晶になることが認められた。

実施例 5

式



で示されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 0.0476g (1.99×10^{-3} モル) と、参考例 3 の 10-ウ

ニオ) エチルフォスフェート 0.466g (7.94×10^{-3} モル) を 30ml の加温したトルエンに溶かし、さらに、塩化白金酸を $220\sim 275$ マイクロモル/リットルの割合で上記トルエン溶液に添加して溶かし、生成溶液を耐圧ガラスビンに注入して密封し、 80°C の水浴に 24 時間浸漬してヒドロシリル化反応を行なった。

反応終了後、内容物を取りだし、大過剰のアセトン中に投入して再沈澱を行ない、沈澱物をろ別し、乾燥した。

生成物は白色でごく少し吸湿性の固形物であった。生成物を IR 分析にかけたところ、ビニル基 (1670cm^{-1})、ヒドロシリル基 (2240cm^{-1}) は消失しており、メチレン基 (2925cm^{-1} , 2850cm^{-1} , 1460cm^{-1})、 $\text{P}=\text{O}$ 基 (1200cm^{-1})、 $(\text{P}=\text{O})-\text{CH}_2$ 基 (1060cm^{-1}) の存在が確認された。

したがって、生成物は、

式

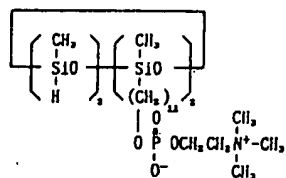
ンデセニル-2-(トリメチルアンモニオ)エチルフォスフェート 0.133g (3.97×10^{-3} モル) を 30ml の加温したトルエンに溶かし、さらに、塩化白金酸を $220\sim 275$ マイクロモル/リットルの割合で上記トルエン溶液に添加して溶かし、生成溶液を耐圧ガラスビンに注入して密封し、 75°C の水浴に 20 時間浸漬してヒドロシリル化反応を行なった。

反応終了後、内容物を取りだし、大過剰のアセトン中に投入して再沈澱を行ない、沈澱物をろ別し、乾燥した。

生成物は白色でごく少し吸湿性の固形物であった。生成物を IR 分析にかけたところ、ビニル基 (1670cm^{-1}) は消失しており、ヒドロシリル基 (2240cm^{-1}) は半減しており、メチレン基 (2925cm^{-1} , 2850cm^{-1} , 1460cm^{-1})、 $\text{P}=\text{O}$ 基 (1200cm^{-1})、 $(\text{P}=\text{O})-\text{CH}_2$ 基 (1060cm^{-1}) の存在が認められた。

また、生成物のトルエン溶液 (固形分 1 重量%) に生成物の 1 重量% のジブチルチンジラウレートを加えて混合したところ水素ガスを発生しつつ縮合した。したがって、生成物は

式

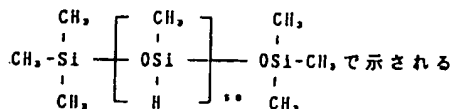


で示されるポリシロキサン、

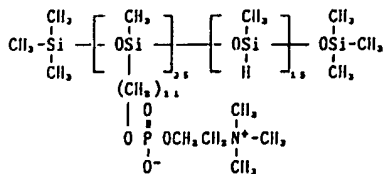
すなわち、テトラメチル—ジ〔（トリメチルアンモニウム）エチルホスファチルウンデシル〕—ジヒドロジエンシクロテトラシロキサンであることが判明した。

实施例 6

式



メチルヒドロジエンポリシロキサン0.0617g
(0.195×10^{-3} モル)と、参考例3の10-ウンデセ
ニル-2-(トリメチルアンモニオ)エチルフォ
スフェート0.228g (6.81×10^{-3} モル)を30mlの加
温したクロロホルムに溶かし、さらに、塩化白金



で示されるポリシロキサン、すなわち、両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチル〔（トリメチルアンモニウム）ホスファチジルウンデシル〕シロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体であることが判明した。

酸を220~275マイクロモル／リットルの割合で上記トルエン溶液に添加して溶かし、生成溶液を耐圧ガラスビンに注入して密封し、75℃の水浴に60時間浸漬してヒドロシリル化反応を行なった。

反応終了後、内容物を取りだし、大過剰のアセトン中に投入して再沈澱を行ない、沈澱物をろ別し、乾燥した。

生成物は白色でごく少し吸湿性の固形物であった。生成物をIR分析にかけたところ、ビニル基 (1670 cm^{-1}) は消失しており、ヒドロシリル基 (2240 cm^{-1}) は7割方減少しており、メチレン基 (2925 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 1460 cm^{-1})、P=O 基 (1200 cm^{-1})、(P=O)-CH₂ 基 (1060 cm^{-1}) の存在が認められた。

また、生成物のトルエン溶液（固形分 1 重量 %）に生成物の 1 重量 % のジブチルチンジラウレートを加えて混合したところ水素ガスを発生しつつ縮合した。したがって生成物は式

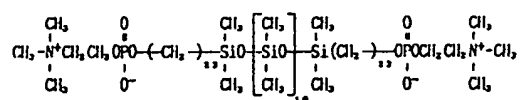
实施例 7

$$\text{式} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}-\text{Si}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OSi}-\text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\text{OSi}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OSi}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{で示されるメチ}$$

ルヒドロジエンポリシロキサン0.347グラム(3.97×10^{-4} モル)と参考例1の22-トリコセニル-2-エチルフォスフェート0.400グラム(7.94×10^{-4} モル)を30ミリリットルの加温したトルエンに溶かし、さらに塩化白金酸を220~275マイクロモル/リットルの割合で上記トルエン溶液に添加して溶かし、生成溶液を耐圧ガラスビンに注入して密封し、80℃の水浴に24時間浸漬してヒドロシリル化反応を行なった。反応終了後、内容物をとりだし、大過剰のアセトン中に投入して再沈殿を行ない、沈殿物をろ別し、乾燥した。生成物は白色でごく少し吸湿性の固形物であった。生成物をIR分析にかけたところ、ビニル基(1670cm^{-1})、ヒドロシリル基(2240cm^{-1})は消失しており、メチレン基(2925cm^{-1} , 2850cm^{-1} , 1460cm^{-1})、P=O基(1200cm^{-1})、(P=O)-CH₃基

(1600 cm^{-1}) の存在が確認された。

したがって、生成物は式



で示されるポリシロキサン、すなわち、両末端がジメチル〔(トリメチルアンモニウム)エチルフォスファチジルトリコシル〕シロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサンであることが判明した。

〔発明の効果〕

本発明によれば、トリアルキルアンモニウムフォスファチジルアルキル基というリン脂質類似構造を有する官能基とアルキル基が同一ケイ素原子に結合した、直鎖状もしくは環状のアルキルポリシロキサンもしくはアルキルヒドロジェンポリシロキサンが提供される。

特許出願人 トーレ・シリコン株式会社

代理人 弁理士 久保田 芳 馨

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.